

**VERFAHREN ZUR ABTRENnung VON KATALYSATOREN AUS ROHEN  
WEICHMACHERESTERN(A1) VERFAHREN ZUR ABTRENnung VON  
KATALYSATOREN AUS ROHEN WEICHMACHERESTERN**

**Patent number:** DE2612355  
**Publication date:** 1977-10-06  
**Inventor:** BIPP HANSJOERG DIPL CHEM DR; HORNBERGER  
PAUL DIPL CHEM DR; KRATZER OTTO DIPL CHEM  
DR  
**Applicant:** BASF AG  
**Classification:**  
- **International:** C07C69/80; C07C69/44; C07C67/48  
- **European:** C07C67/48; C07C69/44; C07C69/80; C07C69/82  
**Application number:** DE19762612355 19760324  
**Priority number(s):** DE19762612355 19760324

Abstract not available for DE2612355

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 69/80

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 69/44

C 07 C 67/48

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 12 355 A 1

11

# Offenlegungsschrift 26 12 355

21

Aktenzeichen:

P 26 12 355.7-42

22

Anmeldetag:

24. 3. 76

43

Offenlegungstag:

6. 10. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Abtrennung von Katalysatoren aus rohen Weichmacherestern

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Bipp, Hansjoerg, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof;  
Hornberger, Paul, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Kratzer, Otto, Dipl.-Chem. Dr., 6712 Bobenheim

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 26 12 355 A 1

Patentanspruch

Verfahren zur Abtrennung von Katalysatoren aus rohen Weichmacherestern, die durch Veresterung von Phthalsäureanhydrid oder Adipinsäure mit  $C_6$ - bis  $C_{13}$ -Alkoholen unter Verwendung von Veresterungskatalysatoren der Zinn-, Titan- oder Zirkon-Reihe erhalten wurden, durch Behandlung der rohen Ester mit wäßrigem Alkali bei Temperaturen unter  $100^{\circ}C$  und anschließendes Abtrennen der wäßrigen, den hydrolysierten Katalysator enthaltenden Phase durch Dekantieren, dadurch gekennzeichnet, daß man den neutralen oder schwach sauren Rohester mindestens 3 Minuten mit 5 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des rohen Esters, einer 0,1 bis 5 gewichtsprozentigen wäßrigen Alkalilösung so vermischt, daß eine Emulsion entsteht, in der die Tropfen der organischen Phase einen Durchmesser von 0,5 bis 10 mm aufweisen.

BASF Aktiengesellschaft



709840/0123

Verfahren zur Abtrennung von Katalysatoren aus rohen  
Weichmacherestern

---

Die Erfindung betrifft ein neues vorteilhaftes Verfahren zur vollständigen Abtrennung von metallhaltigen Veresterungskatalysatoren aus rohen Weichmacherestern.

Als Weichmacherester haben bekanntlich die Ester der Phthalsäure oder der Adipinsäure mit höhersiedenden Alkoholen, wie  $C_6$ - bis  $C_{13}$ -Alkanolen, z.B. bei der Verarbeitung von Polyvinylchlorid, großtechnische Bedeutung erlangt.

Diese Ester werden z.B. durch Veresterung in Gegenwart metallhaltiger Veresterungskatalysatoren hergestellt. Als metallhaltige Katalysatoren sind z.B. Zinn, Titan, Zirkonium oder Verbindungen dieser Metalle geeignet (s. FR-PS 1 134 016, FR-PS 1 165 428 und GB-PS 999 947). Die Metalle werden in feinverteilter Form oder zweckmäßig in Form ihrer Salze oder Oxide bzw. in Form löslicher organischer Verbindungen verwendet. Diese Katalysatoren sind Hochtemperaturkatalysatoren, sie erreichen ihre volle Aktivität erst bei Veresterungstemperaturen oberhalb von  $180^{\circ}\text{C}$ . Wichtige Vertreter dieser Gruppe sind z.B. Zinnpulver, Zinn-II-oxid, Zinn-II-oxalat, Titansäureester, wie Tetraisopropylorthotitanat oder Tetrabutylorthotitanat sowie Zirkoniumester, wie Tetrabutylzirkonat.

Ein gravierender Nachteil der genannten Katalysatoren ist der, daß ihre Entfernung aus den Veresterungsgemischen, in denen sie nach der Veresterung gewöhnlich in gelöster Form vorliegen, beträchtliche Schwierigkeiten bereitet. Dies gilt besonders bei Verwendung der genannten Metallkatalysatoren, die in Form ihrer löslichen organischen Verbindungen vorliegen, wie für Titansäureester bzw. Zirkonsäureester.

Bei der Weichmacherherstellung ist es üblich, den Rohester zur Abtrennung des meist im Überschuß vorhandenen Alkohols sowie zur Verbesserung der Geruchsqualität, bei Temperaturen von über 100°C mit überhitztem Wasserdampf zu behandeln. Führt man diese Wasserdampfbehandlung durch, ohne daß der Veresterungskatalysator vorher abgetrennt wurde, so wird dieser dabei zu einem schwer abtrennbaren Gel hydrolysiert. Dieses Gel läßt sich durch übliche technische Filtrationsverfahren auch bei Einsatz erhöhter Mengen an Filterhilfsmittel nicht aus dem Weichmacherester entfernen. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, ist es erforderlich, den Katalysator vor der Wasserdampfbehandlung aus dem Veresterungsgemisch zu entfernen.

Man hat schon versucht, den Katalysator dadurch abzutrennen, daß man das Reaktionsgemisch aus der Veresterung bei erhöhter Temperatur mit 1 bis 2 Gew.% Aktivkohle in Berührung bringt. Die Aktivkohle wird dann mit dem darauf adsorbierten Katalysator durch Filtration vom flüssigen Veresterungsprodukt abgetrennt. Dieses Verfahren ermöglicht jedoch auch bei Einsatz hoher Aktivkohlemengen (1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Veresterungsgemisch) nur eine unvollständige, etwa 90 %ige Katalysatorabtrennung. Es erfordert die Installation großer Filteraggregate; zusätzlich geht der im Filterrückstand enthaltene Ester verloren. Außerdem genügt ein mit Katalysatorresten verunreinigter Weichmacherester oft nicht den hohen Reinheitsanforderungen.

In der DT-AS 2 112 492 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man den im Veresterungsgemisch gelösten Katalysator im wasserfreien System durch Umsetzen mit einem festen Alkali in ein unlösliches Hydroxid bzw. Oxid überführt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß der Katalysator oft in kolloidaler Form, oder in Form einer sehr feinen Suspension gefällt wird, so daß auch hier erhebliche Filterschwierigkeiten auftreten.

Es wurde nun gefunden, daß man die Abtrennung von Katalysatoren aus rohen Weichmacherestern, die durch Veresterung von

Phthalsäureanhydrid oder Adipinsäure mit  $C_6$ - bis  $C_{13}$ -Alkoholen unter Verwendung von Veresterungskatalysatoren der Zinn-, Titan-, oder Zirkon-Reihe erhalten wurden, durch Behandlung der rohen Ester mit wäßrigem Alkali bei Temperaturen unter  $100^{\circ}C$  und anschließendes Abtrennen der wäßrigen, den hydrolysierten Katalysator enthaltenden Phase durch Dekantieren auf einfache, schnelle und praktisch vollständige Weise durchführen kann, wenn man den neutralen oder schwach sauren Roh-ester mindestens 3 Minuten mit 5 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des rohen Esters, einer 0,1 bis 5 gewichtsprozentigen wäßrigen Alkalilösung so vermischt, daß eine Emulsion entsteht, in der die Tropfen der organischen Phase einen Durchmesser von 0,5 bis 10 mm, vorzugsweise 0,5 bis 3 mm aufweisen.

Der große Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß sich bei dieser Arbeitsweise ein flockiger im Vergleich zu Wasser spezifisch schwerer Niederschlag aus hydrolysiertem Katalysator bildet, der bei der anschließenden Phasentrennung vollständig von der Wasserphase aufgenommen wird. Dadurch wird eine schnelle und praktisch vollständige Abtrennung des Katalysators zusammen mit der Wasserphase von der Esterphase erzielt. Man erreicht dabei eine Katalysatorabtrennung von mehr als 99 % der ursprünglichen Konzentration. Dieses vorteilhafte Ergebnis ist insofern überraschend, da aus der DT-AS 2 112 492 (s. Spalte 1, Zeile 65 bis Spalte 2, Zeile 3) bekannt ist, daß insbesondere bei Verwendung von metallhaltigen Veresterungskatalysatoren, wie Titanverbindungen, die Behandlung der Veresterungsgemische mit wäßriger Alkalilösung zu gelatinösen, schlecht abtrennbaren Hydrolyseniederschlägen führt.

Die durch metallkatalysierte Veresterung erhaltenen rohen Weichmacherester werden auf bekannte Weise aus Phthalsäureanhydrid oder Adipinsäure und  $C_6$ - bis  $C_{13}$ -Alkoholen hergestellt. Die Alkoholkomponente ist z.B. ein Alkanol, wie 2-Äthylhexanol, i-Nonanol, i-Dekanol oder ein Gemisch von Alkoholen dieser Art.

In dem rohen Veresterungsgemisch liegen die Katalysatoren der Zinn-, Titan- oder Zirkonreihe z.B. als Metallsalze der veresterten Säuren oder als Metallalkoholat bzw. Metallalkoxid des veresterten Alkohols vor. Das rohe Veresterungsgemisch enthält üblicherweise noch überschüssige Anteile des bei der Veresterung im Überschuß eingesetzten Alkohols. Man kann den überschüssigen Alkohol vor der erfindungsgemäßen Katalysatorabtrennung entfernen. Vorteilhaft wird er jedoch erst danach entfernt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auf neutrale oder nur schwach saure rohe Weichmacherester mit Säurezahlen nicht größer als 1 anwenden. Da die Katalysatorabtrennung im alkalischen Medium erfolgt, werden leicht saure Veresterungsgemische im allgemeinen auch gleichzeitig neutralisiert. Eine zusätzliche Neutralisationsstufe ist somit nicht erforderlich.

Als wäßrige Alkalilösungen sind solche der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate und bicarbonate sowie Ammoniumcarbonat und -bicarbonat geeignet. Auch Gemische verschiedener Alkalien untereinander sind möglich. Wäßrige Natriumcarbonat- und Natriumhydroxidlösungen sind bevorzugt. Bei der Behandlung von Estern mit Alkoholen der Kohlenstoffzahl 6 - 8 sind wäßrige Natriumcarbonatlösungen und bei solchen mit Alkoholen der Kohlenstoffzahl 9 - 13 ist Natronlauge vorteilhafter.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft bei Temperaturen von 80 bis 100°C durchgeführt. Man vermischt den Roh- ester mit der Alkalilösung z.B. in Rührkesselreaktoren, Rührkesselkaskaden mit nachgeschaltetem Abscheider oder auch in Mischstrecken, Pulsationskolonnen bzw. Füllkörperkolonnen sowie in geeigneten Kombinationen der genannten Apparate. Das Verfahren kann diskontinuierlich, kontinuierlich oder halbkontinuierlich durchgeführt werden. Die Kontaktzeit beim Vermischen des Rohesters mit der Alkalilösung beträgt z.B. 3 bis 20, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten.



### Beispiel 1

In einem 25 m<sup>3</sup>-Rührkesselreaktor werden 6.100 kg Phthalsäureanhydrid und 12.900 kg 2-Äthylhexanol unter Zusatz von 6,4 kg Tetraisopropyltitanat auf übliche Weise verestert. Der Überschuß an 2-Äthylhexanol beträgt 20 Gew.%. Nach einer Veresterungszeit von 5,5 Stunden bei einer Temperatur von maximal 230°C, erhält man ein Veresterungsgemisch mit einer Säurezahl von 0,09.

Der Reaktorinhalt wird innerhalb von 1 Stunde auf 95°C abgekühlt. Zur Abtrennung des Katalysators werden 2.400 kg einer 0,5 %igen wäßrigen Sodalösung von 90°C in das Veresterungsgemisch eingerührt. Nach 10 Minuten ist eine Emulsion entstanden, in der die Tropfen der organischen Phase einen Durchmesser von 0,5 bis 1 mm aufweisen. Das Rührwerk wird zur Phasentrennung abgestellt. Nach einer Absitzzeit von 15 Minuten hat sich die Esterphase von der Wasserphase glatt getrennt. Der durch Hydrolyse ausgefällte Katalysator hat sich in Form eines flockigen Niederschlages vollständig in der alkalischen Wasserphase abgesetzt. Durch Ablassen der Wasserphase wird das Katalysatorhydrolysat aus dem Reaktor ausgetragen.

Der Titangehalt des so behandelten Veresterungsgemisches beträgt 0,3 ppm, gegenüber 60 ppm vor der Katalysatorabtrennung. Dies entspricht einer Katalysatorabtrennung von 99,5 %. Durch Nachwaschen mit 2.400 kg Wasser, Abtrennen des Überschußalkohols, Wasserdampfbehandlung und Trocknung wird das katalysatorfreie Veresterungsgemisch in üblicher Weise zu Dioctylphthalat aufgearbeitet.

### Beispiel 2

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, wobei man das Veresterungsgemisch zur Katalysatorabtrennung jedoch 20 Minuten lang mit 2.400 kg 1 %iger Ammoniumhydroxidlösung zu einer Emulsion verrührt, in der die Tropfen der organischen Phase

einen Durchmesser von 0,5 bis 3 mm aufweisen. Nach Abtrennen des sich in der alkalischen Wasserphase abgeschiedenen Katalysatorhydrolysates beträgt der Titangehalt im Veresterungsgemisch 0,9 ppm, entsprechend einer Abtrennung von 98,5 %.

### Beispiel 3

In einem 25 m<sup>3</sup>-Veresterungsreaktor werden 5.450 kg Phthalsäureanhydrid und 13.800 kg i-Dekanol unter Zusatz von 6,4 kg Tetra-n-butyl-titanat in der üblichen Weise verestert. Nach 5 stündiger Veresterung bei einer Temperatur von maximal 235°C wird eine Säurezahl von 0,15 erreicht. Der Überschuß an i-Dekanol beträgt 20 Gew.%. Das Veresterungsgemisch wird innerhalb von 1 Stunde auf 90°C abgekühlt und zur Katalysatorabtrennung mit 2.300 kg 3 %iger Natronlauge 20 Minuten lang verrührt. In der erhaltenen Emulsion weisen die Tropfen der organischen Phase einen Durchmesser von 1 bis 3 mm auf. Nach einer Absitzzeit von 30 Minuten wird die Wasserphase zusammen mit dem darin abgesetzten Niederschlag des Katalysatorhydrolysates von der Esterphase abgetrennt. Zur Alkalientfernung wird die organische Phase einmal mit 2.300 kg Wasser nachgewaschen. Im so behandelten Veresterungsgemisch mit der Säurezahl 0,01 wird ein Resttitangehalt von 0,7 ppm ermittelt. Dies entspricht bei einem ursprünglichen Titangehalt von 49 ppm einer Katalysatorabtrennung von über 98,5 %.

### Beispiel 4

In einer kontinuierlich arbeitenden Weichmacheranlage werden aus dem Veresterungsteil stündlich 9.000 kg eines Veresterungsgemisches das im wesentlichen aus 7.650 kg Phthalsäure-di-2-äthylhexylester und 1.350 kg 2-Äthylhexanol besteht, ausgetragen. Die Säurezahl dieses Rohesteraustrages beträgt 0,08, der Titangehalt 62 ppm. Die Veresterung wurde mit Tetra-isopropyl-titanat durchgeführt. Nach Abkühlung auf 98°C wird das Veresterungsgemisch in einer aus zwei Rührkesseln bestehenden Rührkesselkaskade kontinuierlich mit stündlich 1.250 kg 1 %iger wäßriger Natronlauge verrührt. In der so erhaltenen

Emulsion weisen die Tropfen der organischen Phase einen Durchmesser von 2 bis 4 mm auf. Die mittlere Verweilzeit des Gemisches in der Hydrolysekaskade beträgt 18 Minuten. Das aus der Kaskade ausfließende Gemisch wird zur Phasentrennung in einen Abscheider eingeleitet, der so dimensioniert ist, daß die mittlere Verweilzeit 45 Minuten beträgt. Am unteren Ablaufstutzen dieses Abscheiders werden stündlich 1.250 kg der Wasserphase, zusammen mit dem darin abgeschiedenen Niederschlag des Katalysatorhydrolysates, ausgetragen. Am oberen Ablaufstutzen werden stündlich 9.000 kg der organischen Phase ausgetragen, die zur Entfernung von Alkaliresten in einem nachgeschalteten Rührgefäß mit stündlich 1.200 kg Wasser nachgewaschen werden. Die Abtrennung des Waschwassers erfolgt durch Phasentrennung in einem weiteren Abscheider. Das Waschwasser wird durch Sammeln des in der Veresterungs- und Strippstufe der Weichmacheranlage angefallenen Abwassers bereitgestellt. Der Wasseraustrag des Waschwasserabscheiders, stündlich 1.200 kg, wird für die Herstellung der Hydrolyselauge zum Verdünnen von 25 %iger Natronlauge in die Hydrolysestufe zurückgefahren. Das am Waschabscheider abgezogene Gemisch aus Dioctylphthalat und 2-Äthylhexanol mit der Säurezahl 0,01 hat einen Resttitangehalt von 0,6 ppm. Dies entspricht einer Katalysatorabtrennung von über 99 %.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**